

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-297730

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

H01J 49/42

G01N 27/62

(21)Application number : 2000-  
118489

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing :

14.04.2000

(72)Inventor : OKUMURA AKIHIKO

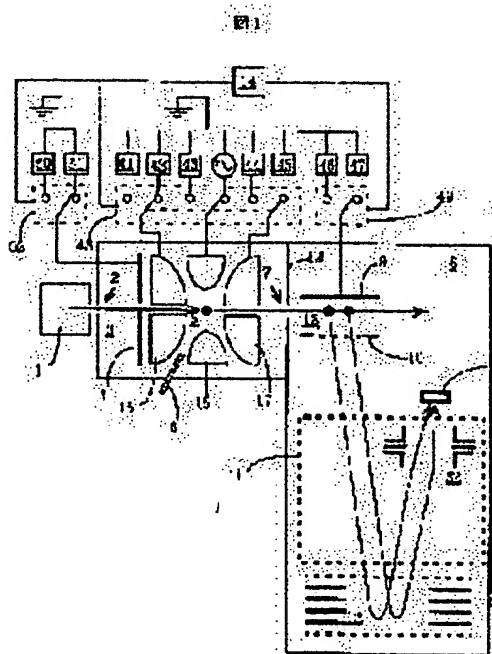
HIRABAYASHI TSUDOI

## (54) MASS SPECTROMETER DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-sensitivity, high-resolution flight-time type mass spectrometer device.

SOLUTION: After ion is accumulated in a quadruple ion trap 5 into which helium gas is guided in through a gas tube 6, ion is injected and transferred to high-vacuum part, and electric field is accelerated at right angle to ion traveling direction at an accelerator electrode 9 to perform flight time spectrometry. With this, a tiny amount of high molecular weight sample such as genes or proteins can be separated and analyzed at high speed and accuracy.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-297730  
(P2001-297730A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

H 0 1 J 49/42

H 0 1 J 49/42

5 C 0 3 8

G 0 1 N 27/62

G 0 1 N 27/62

K

L

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-118489 (P2000-118489)

(22) 出願日 平成12年4月14日 (2000. 4. 14)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 奥村 昭彦

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 平林 集

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

Fターム (参考) 5C038 FF07 FF10 JJ06 JJ07 JJ09

(54) 【発明の名称】 質量分析装置

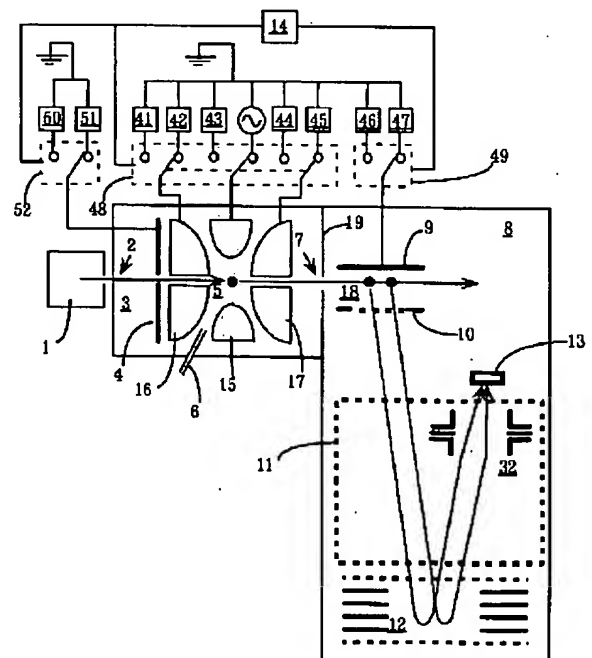
(57) 【要約】

【課題】 高感度で高分解能な飛行時間型質量分析装置を提供する。

【解決手段】 ガス管6を通してヘリウムガスが導入されている四重極イオントラップ5にイオンを蓄積した後、イオンを射出して高真空部8に移送し、加速電極9においてイオンの進行方向に対して直角に電場加速して飛行時間質量分析を行う。

【効果】 遺伝子や蛋白など微量の高分子量試料を高速かつ高精度に分離分析できる。

図1



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】四重極イオントラップと四重極イオントラップからイオンを射出するイオン射出手段と射出されたイオンをその進行方向に直交する方向に加速する加速部と加速されたイオンの飛行時間を測定する飛行時間測定部とを備えることを特徴とする質量分析装置。

【請求項 2】四重極イオントラップと四重極イオントラップからイオンを射出するイオン射出手段と射出されたイオンを加速する加速部と加速されたイオンの飛行時間を測定する飛行時間測定部とを備える質量分析装置であって、四重極イオントラップ射出されたイオンの進行方向と加速部の加速方向とが 90 度よりも大きな角度を成すことを特長とする質量分析装置。

【請求項 3】前記イオン射出手段が、四重極イオントラップへの交流電圧の印加を停止した後に直流電圧を印加するものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置。

【請求項 4】前記四重極イオントラップから射出されたイオンを、前記加速部により加速されるまでの間にイオンの進行方向に再加速するための再加速部を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 3 に記載の質量分析装置。

【請求項 5】前記加速部により加速されたイオンをイオンの進行方向に再加速するための再加速部を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載の質量分析装置。

【請求項 6】リフレクトロンを備えることを特徴とする請求項 1 ～ 5 に記載の質量分析装置。

【請求項 7】前記四重極イオントラップが平板電極で構成されることを特徴とする請求項 1 ～ 6 に記載の質量分析装置。

【請求項 8】前記加速部の直前に静電レンズを備えることを特徴とする請求項 1 ～ 7 に記載の質量分析装置。

【請求項 9】前記加速部の直前にスリットを備えることを特徴とする請求項 1 ～ 8 に記載の質量分析装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、飛行時間型質量分析装置に関する。

**【0002】**

【従来の技術】公知例 1 (U.S. Patent 5689111) には、イオンガイドを通して連続イオン流を生成し、その一部分をイオン流に対して直角方向に電場加速して飛行時間測定する飛行時間型質量分析装置が開示されている。この装置では、飛行時間測定中にはイオンガイドにイオンをトラップしておくことによりイオンの利用効率を向上して感度が向上されている。公知例 2 (B. M. Chien, S. M. Michael and D. M. Lubman, Rapid Commun. Mass Spectrom. 7(1993)837.) には、四重極イオントラップと飛行時間型質量分析計とを結合した質量分析装置が開示されている。断続的または連続的に生成されたイオンをイオントラップに捕捉・蓄積した後に飛行時間型質量分析を行な

う。イオントラップにイオンを蓄積することができるため高感度な分析が可能である。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】公知例 1 の質量分析装置では、イオン流の方向に関するイオンの空間的・エネルギー的拡がりが大きく、トラップしたイオンの一部しか検出できない。これに対して公知例 2 の質量分析装置では、トラップしたイオンの殆どすべてを検出することができる。しかしながらイオントラップにはイオンの捕捉効率を向上するため、およびイオンの空間的・エネルギー的拡がりを低減して質量分解能を向上する目的で、イオントラップ内部にダンピング用のヘリウムガスが導入される。しかしながら、イオントラップからイオンを射出する際には、ヘリウムガスはイオンの進行を妨害して逆に分解能の低下を招く。そのため、遺伝子や蛋白などの高分子量試料の分析においては十分な分解能が得られなかった。本発明の目的は、従来技術の問題を解消した高感度かつ高分解能な質量分析装置を提供することにある。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】四重極イオントラップにイオンを蓄積した後にイオンを射出し、高真空部に達してから射出方向に直交する加速電場を形成して飛行時間測定する。

**【0005】**

【発明の実施の形態】図 1 に、本発明の一実施例である質量分析装置の構成図を示す。イオン源 1 において連続的または断続的に生成されたイオンは、サンプリングオリフィス 2 から真空装置の低真空部 3 に導入され、ゲート電極 4 を通過して四重極イオントラップ 5 に入射する。ダンピング用のヘリウムガスはガス管 6 より四重極イオントラップ 5 内部に導入される。四重極イオントラップ 5 から射出されたイオンは、ピンホール 7 を通過して高真空部 8 に入射し、加速電極 9 により電場加速されて斜め前方に向かって飛行し、電極 10 と電極 11 との間でさらに加速され、電極 11 で囲まれた無電場空間を飛行して、リフレクトロン 12 に入射する。電極 10 はイオンを通過させるためにメッシュ状であるが、外周部は板状であり、全体の外形は加速電極 9 とほぼ等しい。そのため加速電極 9 に加速電圧を印加してから加速部 18 に進入したイオンは直ちに加速されて電極 10 の外周部に衝突して検出器には到達しない。リフレクトロン 12 内でイオンは反転し再び無電場空間を飛行し、静電レンズ 32 を通過して検出器 13 に到達する。二段加速とリフレクトロンを用いることにより、加速部 18 内でのイオンの空間的拡がり（加速方向に関する）による時間拡がりを検出面の位置において収束させることができるため、高分解能が得られる。リフレクトロンの使用により装置サイズが小さくなる効果もある。静電レンズ 32 を用いてイオン軌道を収束させることにより小型の検出

器が使用できる。制御部 14 は、スイッチ 48、49 および 52 を切り替えることにより、ゲート電極 4、リング電極 15、エンドキャップ電極 16 および 17、加速電極 9 への印加電圧を制御する。

【0006】図 2 に、本発明の一実施例である質量分析装置における電圧制御シーケンスを示す。ゲート電極 4 にはイオンが通過し得る電圧  $V_{in}$  とイオンが通過し得ない電圧  $V_{out}$  とをそれぞれ時間  $T_1$  および  $T_2$  だけ交互に繰り返して印加する。ゲート電極 4 に電圧  $V_{in}$  が印加されている間、リング電極 15 には高周波電圧が印加される。ゲート電極の電圧が  $V_{out}$  に切り替わった後、リング電極 15 には適当な直流電圧  $V_{ring}$  が一定時間  $T_3$  ( $< T_2$ ) だけ印加される。リング電極 15 に電圧  $V_{ring}$  が印加されるのと同時にエンドキャップ電極 16 および 17 に適当な直流電圧  $V_{end16}$  および  $V_{end17}$  が一定時間  $T_3$  だけ印加される。一定時間  $T_3$  が過ぎてからゲート電極 4 の電圧が  $V_{in}$  に切り替わる。電圧  $V_{ring}$ 、 $V_{end16}$  および  $V_{end17}$  は、正イオン測定の場合には  $V_{end16} > V_{ring} > V_{end17}$ 、負イオン測定の場合には  $V_{end16} < V_{ring} < V_{end17}$  となるような値とする。リング電極 15 に高周波電場を印加したままで電圧  $V_{ring}$ 、 $V_{end16}$ 、 $V_{end17}$  を印加してもイオンの射出は可能であるが、射出されたイオンの空間拡がりが大きくなり感度が低下する。リング電極 15 に電圧  $V_{ring}$  が印加されてから時間  $T_4$  を経た後に、加速電極 9 に一定時間  $T_5$  だけ加速電圧  $V_{acc}$  を印加する。ここで  $T_4 + T_5 < T_2 + T_3$  である。加速電極 9 には  $V_{acc}$  を印加していない間は電圧  $V_0$  が印加されている。電圧  $V_0$  は電極 10 に常時印加されている電圧と同一である。

【0007】図 3 に、本発明の一実施例である質量分析計の別の構成図を示す。四重極イオントラップ 5 として平板型の四重極を用いる。平板型四重極は 4 枚の平行平板電極 21～24 で構成され、両端の 2 枚はエンドキャップ電極 21 および 24、中間の 2 枚はリング電極 22 および 23 である。2 枚のリング電極 22 および 23 には同一の高周波電圧を印加する。平板型四重極イオントラップでは均一な加速電場を形成できるため、(1) イオンビームの拡がり小さい、(2) 二段加速による空間収束位置の制御が容易であり、(3) 収束効果も良好である利点がある。二段加速による空間収束位置を検出位置またはその近傍に設定することにより、検出器 13 の検出面内でのイオンの拡がりが低減され感度が向上される。

【0008】図 4 に、本発明の一実施例である質量分析装置のさらに別の構成図を示す。ピンホール 7 を通過したイオンは、静電レンズ 30 およびスリット 31 を通過

して加速部 18 に到達する。静電レンズを用いることによりイオンの空間およびエネルギー拡がりを抑えることができるため、分解能が向上される。スリットを用いることによりイオンの空間的拡がりを小さくすることにより分解能が向上される。

【0009】図 5 に、本発明の一実施例である質量分析計のさらに別の構成図を示す。四重極イオントラップ 5 から出射したイオンの進行方向に対して加速部 18 の加速電場の方向は 90 度より大きい。この場合、 $m/z$  の小さいイオンほど加速距離が長いこと獲得する運動エネルギーが大きい。一方、加速方向に垂直な方向の運動エネルギーは  $m/z$  に依らず一定である。そのため適当な条件を設定することにより、検出器の検出面におけるイオンの入射領域を狭めることができる。そのため小型の検出器を利用できる。あるいは検出器の大きさが一定の場合には測定可能な質量範囲を広げることができる。検出器直前に静電レンズを配置してイオン軌道を収束させる方法では分解能が若干低下するのに対して、この方式では分解能が低下しない。

#### 【0010】

【発明の効果】イオンを高真空部に移動させてから電場加速して飛行時間測定することにより、ダンピング用のヘリウムガスなどとの衝突頻度が低減し分解能が向上した。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例である質量分析装置の構成図。

【図 2】本発明の一実施例である質量分析装置における電圧制御シーケンス。

【図 3】本発明の一実施例である質量分析計の別の構成図。

【図 4】本発明の一実施例である質量分析計のさらに別の構成図。

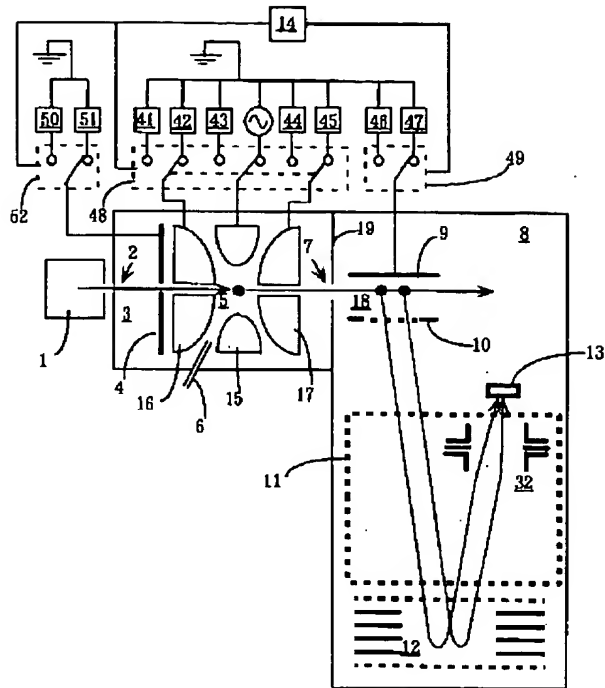
【図 5】本発明の一実施例である質量分析計のさらにまた別の構成図。

#### 【符号の説明】

1…イオン源、2…サンプリングオリフィス、3…低真空部、4…ゲート電極、5…四重極イオントラップ、6…ガス管、7…ピンホール、8…高真空部、9…加速電極、10、11…電極、12…リフレクトロン、13…検出器、14…制御部、15 リング電極、16、17…エンドキャップ電極、18…加速部、19…隔壁、21、24…エンドキャップ電極、22、23…リング電極、30、32…静電レンズ、31…スリット、41～47、50、51、53…直流電源、48、49、52…スイッチ。

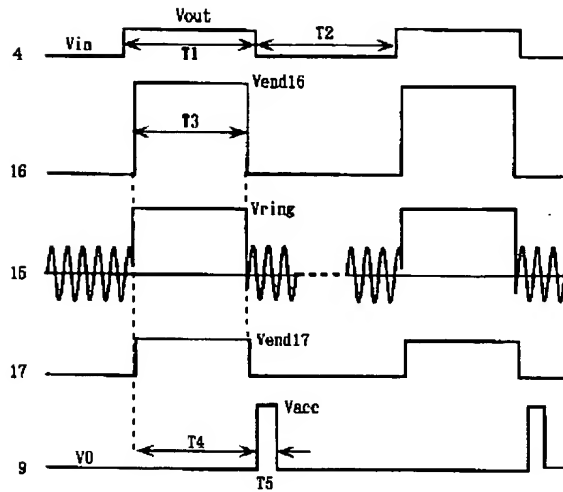
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2

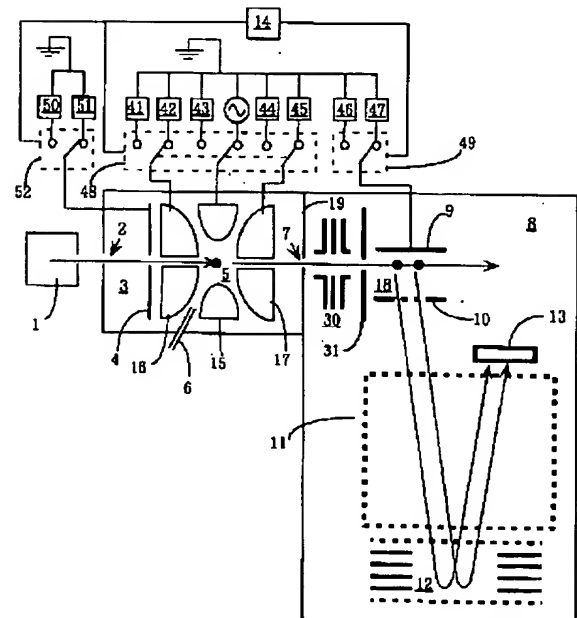
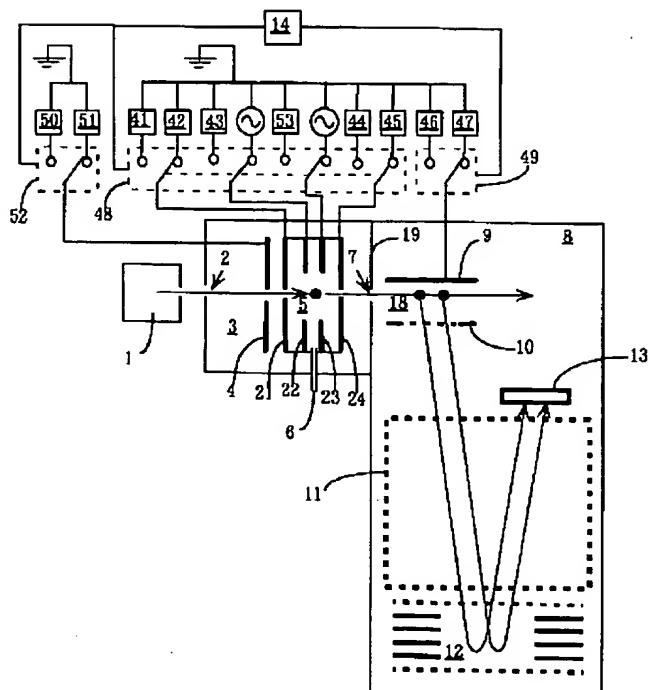


【図 4】

図 4

【図 3】

図 3



【図 5】

